

10-
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PTO 2003-4467

Japan Kokai

Japanese Patent Publication

Publication No.: 10-130026

PROCESSING METHOD OF HYDROCHLORIC ACID DISCARD

(Hai en san no shori hoho)

Nobuyoshi Yatomi et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington D.C.

July 2003

Translated by Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	: Japan
<u>Document No.</u>	: 10-130026
<u>Document Type</u>	: Patent Publication
<u>Language</u>	: Japanese
<u>Inventor</u>	: Nobuyoshi Yatomi et al
<u>Applicant</u>	: Japan Iron Ore Industries
<u>IPC</u>	: C 01 G 49/14; C 02 F 1/64; C 23 G 1/36
<u>Application Date</u>	: October 24, 1996
<u>Publication Date</u>	: May 19, 1998
<u>Foreign Language Title</u>	: Hai en san no shori hoho
<u>English Title</u>	: Hydrochloric acid discard processing method

Specification

[Title of Invention] Processing method of hydrochloric acid discard

[Summary]

[Topic] To offer a good sulfuric acid replacement and concentration method for the secondary product that contained iron which becomes highly useful. Also, hydrochloric acid is recovered from the hydrochloric acid discard containing the iron that is extracted from the iron steel acid washing process.

[Resolving Means] (1) Sulfuric acid is mixed in the hydrochloric acid discard solution containing iron of more than 50 g/liter. The SO₄/Fe mole ratio in the said solution mixture is above 3 and below 10, the suspended hydrochloric acid concentration is adjusted to 25 - 50 wt.%. (2) The vapor containing the hydrogen chloride gas is recovered from the solution mixture that is obtained and the Iron I sulfate is precipitated and separated from the mother solution. (3) The Iron I sulfate that is precipitated is dissolved in the aqueous sulfuric acid solution and becomes this, $1 < \text{sulfuric acid ion} / 2 \text{ valent iron} < 1.5$. (4) The said

¹ the numbers in the margin indicate pagination in foreign text

adjusted solution is heat oxidized and polysulfuric acid iron solution is produced.

/2

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] The processing method of the hydrochloric acid discard is characterized in that (1) Sulfuric acid is mixed in the hydrochloric acid discard solution containing iron of more than 50 g/liter. The SO_4/Fe mole ratio in the said solution mixture is above 3 and below 10, the suspended hydrochloric acid concentration is adjusted to 25 - 50 wt.%. (2) The vapor containing the hydrogen chloride gas is recovered from the solution mixture that is obtained and the Iron I sulfate is precipitated and separated from the mother solution. (3) The Iron I sulfate that is precipitated is dissolved in the aqueous sulfuric acid solution and becomes this, $1 < \text{sulfuric acid ion}/2 \text{ valent iron} < 1.5$. (4) The said adjusted solution is heat oxidized and polysulfuric acid iron solution is produced.

[Claim 2] The processing method of the hydrochloric acid discard of Claim 1 is characterized in that Iron I sulfate crystals obtained from the aforementioned 2nd process is prepared as a slurry of $1 < \text{sulfuric acid ion}/2 \text{ valent iron} < 1.5$.

[Detailed explanation of invention]

[0001]

[The technology field relating to the invention] The invention pertains to the method for processing the hydrochloric acid discard containing the iron. The hydrochloric acid can be reproduced and reused. Also, the iron contained in the hydrochloric acid can be used effectively. The invention is applicable for the processing of the hydrochloric acid discard that was extracted in the acid washing process in the iron and steel industries.

[0002]

[Prior Art] For the hydrochloric acid extracted from the acid washing process related to iron and steel, various researches were conducted for using this effectively. For example, (1) after the iron chloride is oxidized, FeCl_2 as the iron chloride is used as the condensation agent. (2) The hydrochloric acid discard is supplied to the heat decomposition oven in the powder state and the iron chloride is decomposed into iron oxide. The hydrochloric acid gas produced is put into contact with water and recovered as hydrochloric acid. (3) The hydrochloric acid discard is vaporized in vacuum and the hydrochloric acid and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are recovered. (4) The vacuum distillation method and the crystallization baking method are combined

and the hydrochloric acid and red oxide are recovered. (5) Sulfuric acid is added to the hydrochloric acid discard and then decomposed into iron sulfate and hydrochloric acid. After concentration, the said hydrochloric acid and the iron sulfate are recovered.

[0003]

[The problems resolved by the invention] However, the use of the condensation agent of (1) as mentioned above causes dioxin in FeCl_3 which causes the problem of corrosion to the devices used and reduces the pH as compared to the use of other condensation agent. Therefore, the use of this is undesirable.

[0004] Also, the heat decomposition baking method of (2) as mentioned above consists of the processing temperature that is extremely high. In addition, similarly, for the vacuum distillation method of (3) and the combination of the vacuum distillation method and crystallization baking method of (4), there are impurities in the hydrochloric acid that are concentrated inside the crystals which become a problem. Therefore, sufficient effective use cannot be obtained.

[0005] The sulfuric acid replacement and the concentration method of (5) can be performed at comparatively low temperature. Since the recovery rate of the iron sulfate is

good, it is used as the processing method of the hydrochloric acid discard. The iron sulfate obtained has 1 hydrate. Since there is a large amount of water bonded to the sulfuric acid in the said water salt, the iron sulfate is dissolved again, this is cooled at low temperature and the iron sulfate 7 hydrate is precipitated, the addition valent must be increased.

[0006] However, in the conventional method, after the recovery of the hydrochloric acid, the effective use of the secondary product is still insufficient. Thus, the purpose of the invention is to focus on the above problems. For example, hydrochloric acid is recovered from the hydrochloric acid discard containing the iron that was extracted from the iron and steel acid washing process. The secondary product containing the iron part is a product that is highly useful so an improved sulfuric acid replacement and concentration method can be offered.

[0007]

[Means for resolving the problems] The processing method of the hydrochloric acid discard is characterized in that (1) Sulfuric acid is mixed in the hydrochloric acid discard solution containing iron of more than 50 g/liter. The SO_4/Fe mole ratio in the said solution mixture is above 3 and below 10, the suspended hydrochloric acid concentration

is adjusted to 25 - 50 wt.%. (2) The vapor containing the hydrogen chloride gas is recovered from the solution mixture that is obtained and the Iron I sulfate is precipitated and separated from the mother solution. (3) The Iron I sulfate that is precipitated is dissolved in the aqueous sulfuric acid solution and becomes this, 1 < sulfuric acid ion/2 valent iron<1.5. (4) The said adjusted solution is heat oxidized and poly-iron sulfate solution is produced.

[0008]

[The state of implementing the invention] In the 1st process, the sulfuric acid in the hydrochloric acid discard containing iron that are contained in a reaction container are mixed until the mole ratio of SO₄/Fe becomes above 3 but below 10. If the mole ratio is less than 3, the iron chloride in the crystals obtained by the reaction becomes high in the crystal mixture so this is undesirable. Also, if the mole ratio exceed 10, the crystals obtained becomes sulfuric acid crystals. Excess sulfuric acid becomes mixed in which is undesirable. In addition, when this sulfuric acid is added, the concentration of the suspended sulfuric acid in the solution mixture is above 25 wt. % and below 50 wt. %. When the sulfuric acid is added to the said hydrochloric acid discard, the iron chloride in the said

hydrochloric acid discard is replaced in the iron sulfate and is precipitated as crystals. At this time, the precipitated iron sulfate crystals consists of moisture in the mother solution so these are water crystals. The suspended sulfuric acid concentration in the mother solution becomes high as compared to during the addition. From the result of investigating the change in the concentration of this sulfuric acid, the recovery rate of the hydrochloric acid is low at less than 25 wt. % in the suspended hydrochloric acid concentration of the step where the sulfuric acid is added and mixed. When it exceeds 50 wt. %, the crystals obtained becomes sulfuric acid crystals similar to the problem of the mole ratio of the sulfuric acid and the iron. Surplus sulfuric acid must be mixed in which is undesirable.

[0009] As a result of the sulfuric acid addition, the vapor containing the hydrogen chloride gas is generated and cooled by the condenser and the water is recovered. That is, the recovery of the hydrochloric acid is performed with this process. The mother solution after the crystals are separated by cooling the solution mixture is returned to the reaction container as the sulfuric acid used for addition. The sulfuric acid of the amount that is expended as the crystals are added. The hydrochloric acid discard

containing the iron is added and reacted in this. The hydrochloric acid and iron sulfate can be recovered continuously.

/3

[0010] The iron sulfate crystals that are precipitated by cooling the acid solution mixture has the ratio of sulfuric acid and iron as $1 < \text{SO}_4/\text{Fe} < 1.5$. Then, dissolved in an aqueous solution of sulfuric acid. If sulfuric acid of above 0.5 mole is present in the Iron I sulfate (FeSO_4) in the Iron I sulfate solution, Iron II sulfate is produced. On the other hand, when the mole ratio of the sulfuric acid in the Iron I sulfate (FeSO_4) is less than 0.5, it is oxidized. The salt base iron II sulfate enters into the molecules of the iron II sulfate, poly-iron sulfate is obtained.

[0011] To accompany the sulfuric acid part as the bonding solution, the iron sulfate - water salt is precipitated by cooling the acid solution mixture. This sulfuric acid part can be used in the production of the poly-iron sulfate. In particular, the said crystals are separated from the mother solution. The amount of the sulfuric acid accompanying this bonding solution must control the ratio of the sulfuric acid and iron portion in this range of

$1 < \text{SO}_4/\text{Fe} < 1.5$. The said crystals are dissolved in water, then, next, the oxidation process is carried out.

[0012] The iron sulfate solution adjusted as mentioned above is heated from 60 - 70 degree C. An oxidation agent is added. Poly-iron sulfate solution is obtained after several hours of reaction. The secondary product is obtained from the invention is the poly-iron sulfate solution. The problem of the production of surplus sulfuric acid contained as the iron sulfate - water salt produced during the recovery of the hydrochloric acid can be resolved.

[0013]

[Implementation example]

Implementation example 1

1650 kg of concentrated sulfuric acid are added to 1000 liter of hydrochloric acid solution containing iron, 2 valent iron of 184 g/liter and chlorine ions of 282 g/liter, these are reacted. The said reaction solution is cooled to 5 degree C, then, the precipitated crystals are separated. 820 kg of iron sulfate crystals ($\text{Fe} 21.7\%$, $\text{Cl} < 0.1\%$, $\text{SO}_4 5.3\%$) are obtained. The filtered solution amount is 1314 liter. The composition of the filtered solution is 2 valent iron 4.6 g/liter, chlorine ions 22.6 g/liter, sulfuric acid ions 877g/liter.

[0014] At this time, the vaporized water consisting of hydrogen chloride gas generated from the solution is cooled by introducing to a condenser, the hydrochloric acid of 259 g is recovered. The iron sulfate crystals that are precipitated are dissolved in a diluted sulfuric acid solution. It is adjusted to 2 valent iron 160 g/liter, sulfuric acid ion/2 valent iron <1.5, 1000 liter, this is heated at 60 - 70 degree C. The 2 valent iron added with the sodium nitrite as the oxidizing agent is oxidized to 3 valent iron. It is heated to a suitable temperature for 3 hours, 1112 liter of polysulfuric acid iron solution is obtained.

[0015] Implementation example 2

580 kg of concentrated sulfuric acid and 1300 liter of filtered solution containing a composition of 2 valent iron of 4.6 g/liter, chlorine ion of 22.9 g/liter and sulfuric acid ions of 787 g/liter are added to 1000 liter of hydrochloric acid discard solution containing iron of 2 valent iron of 184 g/liter and chlorine ions of 282 g/liter, these are reacted. The solution amount is concentrated to 1800 liter. The said reaction solution is cooled to 5 degree C, then, the precipitated crystals are separated. 848 kg of iron sulfate crystals (Fe21.7%, Cl<0.1 %, SO4 5.3%) are obtained. The filtered solution amount is

1300 liter. The composition of the filtered solution is 2 valent iron of 3.2 g/liter, chlorine ions 20.0 g/liter and sulfuric acid ions of 985 g/liter.

[0016] At this time, the vaporized water consisting of hydrogen chloride gas generated from the solution is cooled by introducing to a condenser, the hydrochloric acid of 293 g is recovered. The iron sulfate crystals that are precipitated are dissolved in a diluted sulfuric acid solution. It is adjusted to 2 valent iron of 160 g/liter, sulfuric acid ion/2 valent iron <1.5, 1160 liter, this is heated at 60 - 70 degree C. The 2 valent iron added with the sodium nitrite as the oxidizing agent is oxidized to 3 valent iron. It is heated to a suitable temperature for 3 hours, 1160 liter of polysulfuric acid iron solution is obtained.

[0017] Implementation example 3

Concentrated sulfuric acid is added at a range of 1 - 5 times the mole of the iron content and this is added to the hydrochloric acid solution containing iron of 2 valent iron of 184 g/liter and chlorine ions of 282 g/liter. It is cooled to 5 degree C. The precipitated crystals are separated from the filtered solution. At this time, the recovery rate of the hydrochloric acid and the composition of the crystals are shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

硫酸 添加量 (モル比)	硫酸添加後の 遊離硫酸濃度 (wt %)	結晶分離後の 遊離硫酸濃度 (wt %)	塩酸 回収率 (%)	析出結晶の組成 (wt %)			結晶の F-H ₂ SO ₄ FeSO ₄ モル比
				FeCl ₂	FeSO ₄	F-H ₂ SO ₄	
3	27.8	40.5	81	9.83	48.9	11.8	0.38
4	36.6	46.9	87	8.37	51.7	12.6	0.38
4.5	40.2	48.6	92	1.61	57.1	13.1	0.36
5	43.4	53.5	94	0.11	58.9	17.1	0.45
1.5	8.8	7.8	59	62.6	0.63	2.65	6.5
2	16.2	28.8	72	37.0	24.2	4.49	0.29
2.7	24.7	37.0	73	22.3	38.5	11.9	0.49

/4

Column 1: sulfuric acid addition amount (corresponding mole ratio)

Column 2: suspended sulfuric acid concentration after the sulfuric acid addition (wt.%)

Column 3: suspended sulfuric acid concentration after the crystals separate (wt. %)

Column 4: hydrochloric acid recovery rate (%)

Column 5: composition of the precipitated crystals (wt. %)

Column 6: F-H₂SO₄/FeSO₄ crystals mole ratio

[0019]

[Effect of invention] According to the invention as described above, since the hydrochloric acid solution discard containing iron can produce the iron polysulfate

which is the condensation eliminating agent that has high performance and the cost of the raw materials can be kept low. Also, the processing method of the hydrochloric acid discard solution containing iron is an effective method. In addition, since the recovery of the hydrochloric acid solution is good, no discard solution remains.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130026

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 G 49/14

C 0 1 G 49/14

C 0 2 F 1/64

C 0 2 F 1/64

Z

C 2 3 G 1/36

C 2 3 G 1/36

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-282365

(22) 出願日 平成8年(1996)10月24日

(71) 出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(72) 発明者 棚富 信義

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2-1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 折笠 実

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2-1

日鉄鉱業株式会社内

(72) 発明者 三上 八州家

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2-1

日鉄鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 武久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 廃塩酸の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば鉄鋼酸洗工程から排出される鉄を含んだ廃塩酸から、塩酸を回収するとともに、鉄分を含んだ副産物を利用性の高い生成物とする改良硫酸置換・濃縮法を提供する。

【解決手段】 (1) 50g/リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中のSO₄/Feモル比が3以上10以下、且つ遊離硫酸濃度が25～50wt%になるように調整し、(2) 得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第1鉄を母液から分離し、(3) 析出した硫酸第1鉄を1<硫酸イオン/2価鉄<1.5になるように硫酸水溶液に溶かし、(4) 当該調製溶液を加熱酸化する。より硫酸鉄溶液を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 50g/リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中の SO_4/Fe モル比が3以上10以下、且つ遊離硫酸濃度が25～50wt%になるように調整し、(2)得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第1鉄を母液から分離し、(3)析出した硫酸第1鉄を1<硫酸イオン/2価鉄<1.5になるように硫酸水溶液に溶かし、(4)当該調製溶液を加熱酸化してポリ硫酸鉄溶液を製造することを特徴とする廃塩酸の処理方法。

【請求項2】 上記第2工程で得られる硫酸第1鉄結晶が、1<硫酸イオン/2価鉄<1.5のスラリーとして調製されることを特徴とする請求項1に記載の廃塩酸の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄を含む廃塩酸を処理する方法に関するもので、塩酸を再生・再利用するとともに、廃塩酸中の鉄分を有効利用できるものである。本発明は、例えば鉄鋼工業の酸洗工程において排出される廃塩酸の処理に適用することが可能である。

【0002】

【従来の技術】鉄鋼関連の酸洗工程より排出される廃塩酸については、従来から種々の有効利用が検討されている。例えば、(1)塩化鉄を塩素酸化した後に FeCl_3 とし、凝集剤として利用したり、(2)廃塩酸を粉霧状にして熱分解炉に供給し、塩化鉄を酸化鉄に分解し、発生した塩酸ガスを水と接触させて塩酸として回収したり、(3)廃塩酸を真空蒸留して塩酸と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を回収したり、(4)真空蒸留法と結晶ばい焼法とを組み合わせて、塩酸とベンガラを回収したり、(5)廃塩酸に硫酸を添加して硫酸鉄と塩酸に複分解し、濃縮した後に当該塩酸と硫酸鉄を回収することが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)の凝集剤としての利用は、他の凝集剤に比べてpH低下が大きく使用機器への腐食性の問題があることや FeCl_3 がダイオキシンの発生原因になると考えられることから、最近では敬遠されつつある。

【0004】また上記(2)の熱分解炉法は、処理温度が非常に高温であって、更には(3)の真空蒸留法や(4)の真空蒸留法と結晶ばい焼法の組み合わせ法と同様に、廃塩酸中の不純分が結晶中に濃縮される問題を抱えていて、十分満足できるほどの有効利用とはなっていない。

【0005】(5)の硫酸置換・濃縮法は、塩酸の回収を比較的低温で行うことができ、硫酸鉄の回収率も良好なので、廃塩酸の処理方法として期待されているが、得

られる硫酸鉄が1水和物であり、当該一水塩に硫酸を含んだ付着水が大量につくために、硫酸鉄を再度溶解して、低温に冷却して硫酸鉄7水和物を晶析させて、付加価値を高める必要がある。

【0006】このように、従来の処理法は、特に塩酸を回収した後の副産物の有効利用の点で十分なものとはいえない。そこで本発明は、上記の諸問題に鑑み、例えば鉄鋼酸洗工程から排出される鉄を含んだ廃塩酸から、塩酸を回収するとともに、鉄分を含んだ副産物を利用性の高い生成物とする改良硫酸置換・濃縮法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を(1)50g/リットル以上の鉄を含有する廃塩酸溶液に硫酸を混合して、当該混合液中の SO_4/Fe モル比が3以上10以下、且つ遊離硫酸濃度が25～50wt%になるように調整し、(2)得られた混合液から塩化水素ガスを含む蒸気を回収するとともに、析出する硫酸第1鉄を母液から分離し、(3)析出した硫酸第1鉄を1<硫酸イオン/2価鉄<1.5になるように硫酸水溶液に溶かし、(4)当該調製溶液を加熱酸化してポリ硫酸鉄溶液を製造することによって解決した。

【0008】

【発明の実施の形態】第1工程として、反応器中で、鉄を含有する廃塩酸に対して硫酸を、 SO_4/Fe が3倍モル以上10倍モル以下になるように、添加混合する。モル比が3未満では反応によって得られる結晶に塩化鉄が多く混じる混晶となり、有効利用の点で好ましくない。またモル比が10を越えると、得られる結晶が硫酸酸性結晶となり、過剰な硫酸が混入することとなり、好ましくない。更にこの硫酸添加の際、混合液の遊離硫酸の濃度が約25wt%以上50wt%以下になるように調整する。該廃塩酸に硫酸を添加すると、該廃塩酸中の塩化鉄は硫酸鉄に置換され、結晶として析出する。その際、析出した硫酸鉄結晶が結晶水として母液中の水分を取り込むため、母液中の遊離硫酸濃度は添加時と比較して高くなる。この硫酸濃度の変化を検討した結果、硫酸を添加・混合する段階の遊離硫酸濃度では25wt%未満では塩酸の回収率が低く、50wt%を越えると、得られる結晶が、硫酸と鉄のモル比の問題と同様に、硫酸酸性結晶となり、過剰な硫酸が混入することとなり、好ましくない。

【0009】硫酸添加の結果発生する塩素水素ガスを含んだ蒸発水を、コンデンサ等により冷却して、凝縮水として回収する。即ち、この段階で塩酸の回収が行われる。混酸溶液を冷却することによって結晶を分離した後の母液は、添加用硫酸として反応器に戻されるとともに、結晶として消費された量の硫酸が添加される。これに鉄を含有する廃塩酸を添加して反応させることで、塩酸と硫酸鉄の回収を連続化させることができる。

【0010】混酸溶液を冷却することで析出した硫酸鉄の結晶は、硫酸と鉄分の比が $1 < \text{SO}_4 / \text{Fe} < 1.5$ になるように、硫酸水溶液中に溶解される。これは、硫酸第1鉄溶液中に硫酸第1鉄(FeSO_4)に対して0.5モル以上の硫酸が存在すると、硫酸第2鉄が生成してしまう一方、硫酸第1鉄(FeSO_4)に対する硫酸のモル比を0.5未満にして酸化すると、塩基性硫酸第2鉄が硫酸第2鉄の分子間に入り込んだポリ硫酸鉄が得られるからである。

【0011】混酸溶液を冷却することで析出した硫酸鉄一水塩は付着液として硫酸分を伴うため、この硫酸分をポリ硫酸鉄溶液の製造に利用することができる。特に、当該結晶を母液から分離する工程で、この付着液に随伴する硫酸分の量を、硫酸と鉄分の比を $1 < \text{SO}_4 / \text{Fe} < 1.5$ の範囲内で制御することで、当該結晶を水に溶解するだけで、次工程の酸化工程を行うことができる。

【0012】以上のように調整された硫酸鉄溶液を60～70℃で加熱しながら、酸化剤を添加し、数時間反応させることでポリ硫酸鉄溶液を得る。要するに本発明では、得られる副産物をポリ硫酸鉄溶液とすることによって、塩酸回収時に発生し硫酸鉄一水塩の付着水として含まれる過剰な硫酸の問題を解決できたものである。

【0013】

【実施例】

実施例 1

2価鉄184g/リットル、塩素イオン282g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1000リットルに濃硫酸1650kgを添加し、反応せしめた。当該反応溶液を5℃に冷却した後に析出した結晶を分離し、硫酸鉄の結晶820kg($\text{Fe} 21.7\%$ 、 $\text{Cl} < 0.1\%$ 、 $\text{SO}_4 53.0\%$)を得た。母液量は1314リットルになった。当該母液の組成は、2価鉄4.6g/リットル、塩素イオン22.6g/リットル、硫酸イオン877g/リットルであった。

【0014】この際、溶液から発生する塩化水素ガスを含んだ蒸発水をコンデンサに導き冷却することで、259kgの塩酸を回収した。析出した上記硫酸鉄の結晶を

希硫酸溶液に溶かして、2価鉄160g/リットル、硫酸イオン/2価鉄 < 1.5 、1000リットルに調整した上で、60～70℃で加熱しながら、酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えて2価鉄を3価鉄に酸化し、3時間当該温度に保温することで、ポリ硫酸鉄溶液1112リットルを得た。

【0015】実施例 2

2価鉄184g/リットル、塩素イオン282g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1000リットルに、2価鉄4.6g/リットル、塩素イオン22.9g/リットル、硫酸イオン787g/リットルの組成からなる母液1300リットルと濃硫酸580kgを加え、液量が1800リットルになるまで濃縮した。当該濃縮液を5℃に冷却した後に析出した結晶を分離し、硫酸鉄の結晶848kg($\text{Fe} 21.9\%$ 、 $\text{Cl} < 0.1\%$ 、 $\text{SO}_4 49.0\%$)を得た。母液量は1300リットルになった。当該母液の組成は、2価鉄3.2g/リットル、塩素イオン20.0g/リットル、硫酸イオン985g/リットルであった。

【0016】この際、溶液から発生する塩化水素ガスを含んだ蒸発水をコンデンサに導き冷却することで、293kgの塩酸を回収した。析出した上記硫酸鉄の結晶を希硫酸溶液に溶かして、2価鉄160g/リットル、硫酸イオン/2価鉄 < 1.5 、1160リットルに調整した上で、60～70℃で加熱しながら、酸化剤として亜硝酸ナトリウムを加えて2価鉄を3価鉄に酸化し、3時間当該温度に保温することで、ポリ硫酸鉄溶液1160リットルを得た。

【0017】実施例 3

2価鉄184g/リットル、塩素イオン282g/リットルの鉄含有廃塩酸溶液1リットルに、濃硫酸を含有鉄量に対して1～5倍モルの範囲で添加し、5℃に冷却し、析出した結晶を母液から分離した。このときの塩酸の回収率と結晶の組成を表1に示す。

【0018】

【表1】

硫酸 添加量 (g/mol)	硫酸添加後の 遊離硫酸濃度 (wt%)	結晶分離後の 遊離硫酸濃度 (wt%)	塩酸 回収率 (%)	析出結晶の組成 (wt%)			結晶の F-H ₂ SO ₄ FeSO ₄ モル比
				FeCl ₂	FeSO ₄	F-H ₂ SO ₄	
3	27.8	40.5	81	9.83	48.9	11.8	0.38
4	36.6	46.9	87	8.37	51.7	12.6	0.38
4.5	40.2	48.6	92	1.61	57.1	13.1	0.36
5	43.4	53.5	94	0.11	58.9	17.1	0.45
1.5	8.8	7.8	59	62.6	0.63	2.65	6.5
2	16.2	28.8	72	37.0	24.2	4.49	0.29
2.7	24.7	37.0	73	22.3	38.5	11.9	0.49

【0019】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、鉄含廃塩酸溶液を高性能な凝集消臭剤であるポリ硫酸鉄の製造原料とするので、安価な製造原料を確保できるとともに、

鉄含廃塩酸溶液の有効な処理方法が開拓され、更に塩酸溶液も回収することができるので、廃液がまったく存在しないこととなる。